

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-63824

(P2000-63824A)

(43) 公開日 平成12年2月29日 (2000.2.29)

(51) Int.Cl.⁷

C 0 9 K 11/64

11/08

識別記号

CPM

F I

C 0 9 K 11/64

11/08

テマコード* (参考)

CPM

4 H 0 0 1

B

審査請求 有 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平10-242521

(22) 出願日

平成10年8月12日 (1998.8.12)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72) 発明者 秋山 守人

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工

業技術院九州工業技術研究所内

(72) 発明者 徐 超男

佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地1 工

業技術院九州工業技術研究所内

(74) 指定代理人 220100014

工業技術院九州工業技術研究所長

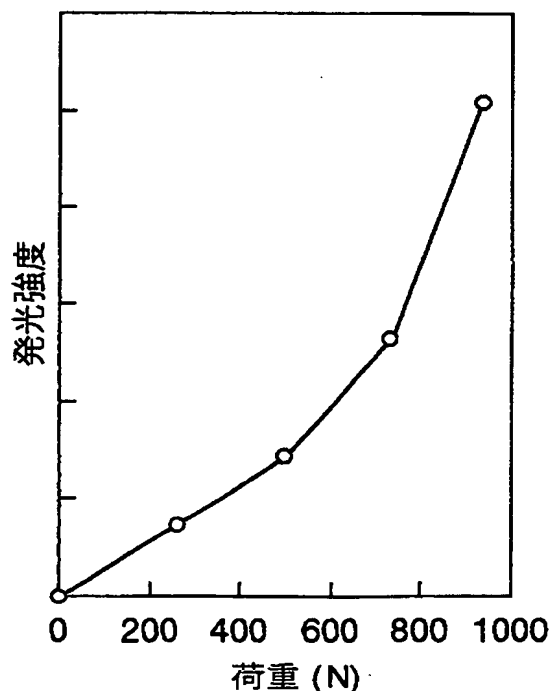
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 応力発光材料およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光するところの、これまでに知られていたものとは異なる種類の新規な応力発光材料を提供する。

【解決手段】 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の1種類またはそれ以上からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上の発光中心を添加することにより構成する。この応力発光材料は、発光強度が応力依存性を示す。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の 1 種類以上からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上の発光中心を添加したことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 2】 母体材料が $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ である請求項 1 に記載の応力発光材料。

【請求項 3】 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の 1 種類以上からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上からなる発光中心を、0.01～20wt% の範囲で添加して混合した後、還元雰囲気中において 800～1700℃ で焼成し、発光中心をドープすることを特徴とする応力発光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、機械的な外力を加えることによって発光する新規な応力発光材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、物質が外部から刺激を与えられることによって室温付近で可視光を発する現象は、いわゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は、蛍光ランプなどの照明灯や CRT (Cathode Ray Tube)、いわゆるブラウン管などのディスプレイとして使用されている。この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X 線、放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力等の刺激によって発光する材料はあまり知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明者らは、紫外線、電子線、X 線、放射線、電界、化学反応などによる刺激とは異なり、機械的な外力等の刺激によって効率的に発光する材料に関して長期にわたる研究を行った結果、特に、 FeS_2 構造の母体材料に対する発光中心の適切な添加量およびドープ方法を見出し、結果的に、機械的エネルギーを光エネルギーに変換する効率を著しく向上させることに成功した。本発明は、かかる知見に基づくものであり、その技術的課題は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光するところの、これまでに知られていたものとは異なる種類の新規な応力発光材料およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決するための本発明の応力発光材料は、 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の 1 種類以上からなる母体材

料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上の発光中心を添加したことを特徴とするものである。また、本発明の応力発光材料の製造方法は、 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の 1 種類以上からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上からなる発光中心を、0.01～20wt% の範囲で添加して混合した後、還元雰囲気中において 800～1700℃ で焼成し、発光中心をドープすることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】 本発明の応力発光材料は、母体材料に発光中心を添加して構成するが、母体材料としては、特に、 FeS_2 構造の物質、さらに具体的には、 FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物の 1 種類以上からなる材料が適し、それらを用いた場合の発光強度が他の物質に比べて強くなることが分かっている。そのため、母体材料はそれらのうちから選択するが、 FeS_2 構造グループとしては、特に、 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ 、 CaC_2 、 CoS_2 、 MnS_2 、 NiS_2 、 RuS_2 、 NiSe_2 を主成分とする材料が適し、それらのうちでも上記 $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が適している。

【0006】 また、上記の母体材料に、発光中心を添加すると、発光強度を飛躍的に向上させることができる。発光中心をドープするためには、発光中心となる材料を母体材料とよく混合した後、還元雰囲気中で 800～1700℃ の高温で 30 分間以上焼成することによって達成される。また、ホウ酸などのフラックスを添加することによって、発光特性は向上する。

【0007】 発光中心となる材料としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu の希土類イオン、および、Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, W の遷移金属イオンのうちの 1 種類またはそれ以上を用いるのが適しているが、母体材料の結晶構造によって最適発光中心は異なる。例えば、母体材料が $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の場合には特に Eu が有効であり、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の場合には Nd が適している。

【0008】 発光中心となる材料の添加量は、0.01～20wt% の範囲で選ぶことができる。それが、0.01wt% に満たない場合には、発光強度の向上が不十分であり、一方、20wt% 以上となると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下して実用に適さない。

【0009】 また、上記の発光材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が大きいほど発光強度が強くな

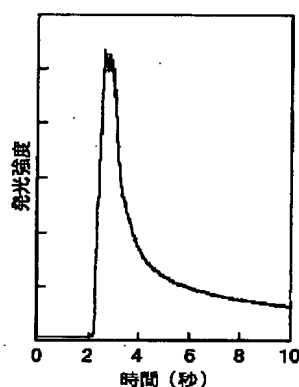
る。したがって、発光強度を測定することによって、材料に掛けられた機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料に掛かる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態を可視化することも可能であるため、応力検出器その他の広い分野での応用が期待できる。

【0010】

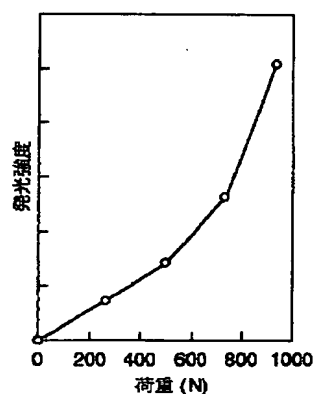
【実施例】以下に本発明の実施例を示す。本発明に係る応力発光材料の応力発光特性を調べるために、その粉末試料をエポキシ樹脂の中に埋め込み、ペレット状にして以下の測定を行った。供試粉末試料は、母体材料である $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ に、発光中心となる $0.6\text{wt}\%$ の Eu とフラックスとしての $1\text{wt}\%$ のホウ酸とを添加し、それを還元雰囲気 ($\text{Ar} + \text{H}_2$ 5%) 中、 1300°C で 4 時間焼成することによって得られた応力発光材料を粉末にすることによって作製したものである。

【0011】図 1 には、上記ペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) に、万力により 900N の機械的作用力を掛けた場合の応力発光挙動 (経時的变化) を示している。上記試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) は、肉眼で 20 も確認できるほどの緑色の強い光を放出した。また、図 2 には上記ペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) *

【図 1】



【図 2】



【手続補正書】

【提出日】平成 11 年 8 月 20 日 (1999. 8. 20)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】応力発光材料およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 FeS_2 構造の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ また

* の発光強度の応力依存性を調べた結果を示す。この結果によれば、発光強度は応力に依存し、荷重が増加するに連れて発光強度も増加した。これより、発光強度を測定することから応力の大きさを評価できることがわかった。なお、他の FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物でも図 1 および図 2 と同様な結果が得られた。

【0012】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明によれば、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光する新しい応力発光材料およびその製造方法を得ることができ、また、上記機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により直接光に変換することができるため、全く新しい光素子としての利用の可能性など、広い応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) に機械的作用力を掛けた場合の応力発光挙動を示すグラフである。

【図 2】本発明に係るペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) の発光強度の応力依存性を調べた結果を示すグラフである。

は $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上の発光中心を添加したことを特徴とする応力発光材料。

【請求項 2】 FeS_2 構造の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の 1 種類以上からなる発光中心を、 $0.01 \sim 20\text{wt}\%$ の範囲で添加して混合した後、還元雰囲気中において $800 \sim 1700^\circ\text{C}$ で焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とする応力発

光材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的な外力を加えることによって発光する新規な応力発光材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、物質が外部から刺激を与えられることによって室温付近で可視光を発する現象は、いわゆる蛍光現象としてよく知られている。このような蛍光現象を生じる物質、すなわち蛍光体は、蛍光ランプなどの照明灯やCRT (Cathode Ray Tube)、いわゆるブラウン管などのディスプレイとして使用されている。この蛍光現象を生じさせる外部からの刺激は、通常、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによって与えられているが、これまで、機械的な外力等の刺激によって発光する材料はあまり知られていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、紫外線、電子線、X線、放射線、電界、化学反応などによる刺激とは異なり、機械的な外力等の刺激によって効率的に発光する材料に関して長期にわたる研究を行った結果、特に、 FeS_2 構造の母体材料に対する発光中心の適切な添加量およびドーピング方法を見出し、結果的に、機械的エネルギーを光エネルギーに変換する効率を著しく向上させることに成功した。本発明は、かかる知見に基づくものであり、その技術的課題は、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光するところの、これまでに知られていたものとは異なる種類の新規な応力発光材料およびその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の応力発光材料は、 FeS_2 構造の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上の発光中心を添加したことを特徴とするものである。また、本発明の応力発光材料の製造方法は、 FeS_2 構造の $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ からなる母体材料に、機械的エネルギーによって励起された電子が基底状態に戻る場合に発光する希土類または遷移金属の1種類以上からなる発光中心を、0.01～20wt%の範囲で添加して混合した後、還元雰囲気中において800～1700℃で焼成し、発光中心をドーピングすることを特徴とするものである。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の応力発光材料は、母体材料に発光中心を添加して構成するが、母体材料としては、特に、 FeS_2 構造の物質、さらに具体的には、

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ または $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ が適している。

【0006】また、上記の母体材料に、発光中心を添加すると、発光強度を飛躍的に向上させることができる。発光中心をドーピングするためには、発光中心となる材料を母体材料とよく混合した後、還元雰囲気中で800～1700℃の高温で30分間以上焼成することによって達成される。また、ホウ酸などのフラックスを添加することによって、発光特性は向上する。

【0007】発光中心となる材料としては、Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Luの希土類イオン、および、Ti, Zr, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ta, Wの遷移金属イオンのうちの1種類またはそれ以上を用いるのが適しているが、母体材料の結晶構造によって最適発光中心は異なる。例えば、母体材料が $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の場合には特にEuが有効であり、 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ の場合にはNdが適している。

【0008】発光中心となる材料の添加量は、0.01～20wt%の範囲で選ぶことができる。それが、0.01wt%に満たない場合には、発光強度の向上が不十分であり、一方、20wt%以上となると母体材料の結晶構造が維持できなくなり、発光効率が低下して実用に適さない。

【0009】また、上記の発光材料の発光強度は、励起源となる機械的な作用力の性質に依存するが、一般的には加えた機械的な作用力が大きいほど発光強度が強くなる。したがって、発光強度を測定することによって、材料に掛けられた機械的な作用力を知ることができる。これによって、材料に掛かる応力状態を無接触で検出できるようになり、応力状態を可視化することも可能であるため、応力検出器その他の広い分野での応用が期待できる。

【0010】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。本発明に係る応力発光材料の応力発光特性を調べるために、その粉末試料をエポキシ樹脂の中に埋め込み、ペレット状にして以下の測定を行った。供試粉末試料は、母体材料である $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ に、発光中心となる0.6wt%のEuとフラックスとしての1wt%のホウ酸とを添加し、それを還元雰囲気 ($\text{Ar} + \text{H}_2$ 5%) 中、1300℃で4時間焼成することによって得られた応力発光材料を粉末にすることによって作製したものである。

【0011】図1には、上記ペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) に、万力により900Nの機械的作用力を掛けた場合の応力発光挙動 (経時的変化) を示している。上記試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) は、肉眼でも確認できるほどの緑色の強い光を放出した。また、図2には上記ペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) の発光強度と作用力の関係を示している。

$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) の発光強度の応力依存性を調べた結果を示す。この結果によれば、発光強度は応力に依存し、荷重が増加するに連れて発光強度も増加した。これより、発光強度を測定することから応力の大きさを評価できることがわかった。なお、他の FeS_2 構造の酸化物、硫化物、炭化物および窒化物でも図 1 および図 2 と同様な結果が得られた。

【0012】

【発明の効果】以上に詳述したように、本発明によれば、摩擦力、せん断力、衝撃力、圧力などの機械的な外力によって効率的に発光する新しい応力発光材料および*

* その製造方法を得ることができ、また、上記機械的な外力をそれが作用する材料自体の発光により直接光に変換することができるため、全く新しい光素子としての利用の可能性など、広い応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係るペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) に機械的作用力を掛けた場合の応力発光挙動を示すグラフである。

【図 2】本発明に係るペレット状試料 ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$: Eu) の発光強度の応力依存性を調べた結果を示すグラフである。

フロントページの続き

(72)発明者 野中 一洋
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地 1 工
業技術院九州工業技術研究所内
(72)発明者 渡辺 忠彦
佐賀県鳥栖市宿町字野々下807番地 1 工
業技術院九州工業技術研究所内

Fターム(参考) 4H001 XA06 XA07 XA08 XA13 XA16
XA20 XA25 XA26 XA27 XA28
XA34 XA38 XA44 YA21 YA22
YA23 YA24 YA25 YA26 YA27
YA28 YA29 YA30 YA39 YA40
YA41 YA42 YA57 YA58 YA59
YA60 YA61 YA62 YA63 YA64
YA65 YA66 YA67 YA68 YA69
YA70 YA71 YA73 YA74

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-063824

(43)Date of publication of application : 29.02.2000

(51)Int.Cl. C09K 11/64
C09K 11/08

(21)Application number : 10-242521 (71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE &
TECHNOL

(22)Date of filing : 12.08.1998 (72)Inventor : AKIYAMA MORIHITO
JO YUKIO
NONAKA KAZUHIRO
WATANABE TADAHICO

(54) STRESS LUMINESCENCE MATERIAL AND PREPARATION THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a stress luminescence material different from those previously known, which efficiently emits light by mechanical external force such as friction force, shear force, impact force, pressure, etc.

SOLUTION: The objective material is prepared by adding one or more luminescence center, which is a rare-earth or transition metal which emits light when an electron excited by mechanical energy reverts to the ground state, to a mother material comprising one or more from an oxide, sulfide, carbide or nitride of an FeS₂ structure. This stress luminescence material exerts a stress-dependent luminescence strength.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2992631

[Date of registration] 22.10.1999

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]